

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-111706

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

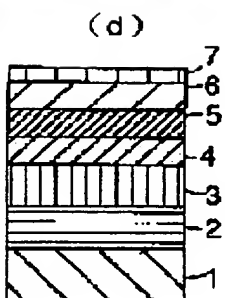
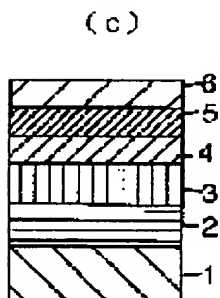
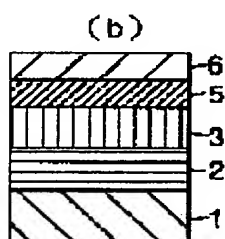
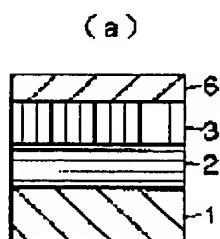
(21)Application number : 10-292841

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : AMIMORI ICHIRO

## (54) ANTIREFLECTION FILM MD IMAGE DISPLAY DEVICE USING THE FILM



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antireflection film having a high antireflection function even if a transparent base having a high refractive index is used.

**SOLUTION:** The transparent base 1 having the refractive index of  $\geq 1.55$ , a primer coating layer 2 having the refractive index of  $\geq 1.55$ , a hard-coating layer 3 having the refractive index of  $\geq 1.55$  and a low-refractive index layer 6 having the refractive index below 1.55 are laminated in this order. Both of a difference between the refractive index of the transparent base 1 and the refractive index of the primer coating layer 2 and a difference between the refractive index of the transparent base 1 and the

refractive index of the hard-coating layer 3 are regulated to  $\leq 0.1$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-111706

(P2000-111706A)

(43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 1/11

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10

テーマコード(参考)

A 2 K 0 0 9

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-292841

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 網盛 一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA05 AA06 AA15 BB24  
CC09 CC26

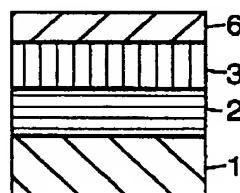
(54)【発明の名称】 反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置

(57)【要約】

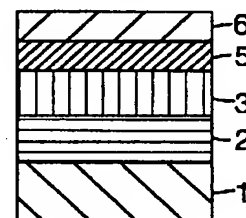
【課題】 屈折率の高い透明支持体を用いているにもかかわらず、高い反射防止機能を有する反射防止膜を得る。

【解決手段】 1. 55以上の屈折率を有する透明支持体、1.55以上の屈折率を有する下塗り層、1.55以上の屈折率を有するハードコート層および1.55未満の屈折率を有する低屈折率層をこの順に積層し、透明支持体の屈折率と下塗り層の屈折率との差および透明支持体の屈折率とハードコート層の屈折率との差をいずれも0.1以下に調整する。

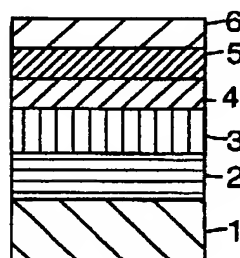
(a)



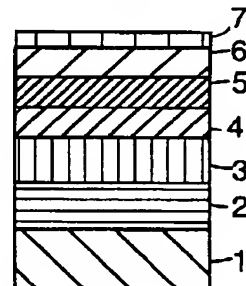
(b)



(c)



(d)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1.55以上の屈折率を有する透明支持体、1.55以上の屈折率を有する下塗り層、1.55以上の屈折率を有するハードコート層および1.55未満の屈折率を有する低屈折率層がこの順に積層されており、透明支持体の屈折率と下塗り層の屈折率との差および透明支持体の屈折率とハードコート層の屈折率との差がいずれも0.1以下である反射防止膜。

【請求項2】 透明支持体が、ポリエステルフィルムからなる請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 下塗り層が、環状基を有するポリマーまたはフッ素以外のハロゲン原子を含むポリマーを、バインダーとして含む請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項4】 ハードコート層が、無機微粒子を含む請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項5】 ハードコート層と低屈折率層との間に、1.70以上の屈折率を有する高屈折率層を有し、高屈折率層の屈折率が透明支持体の屈折率よりも高い請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項6】 ハードコート層と高屈折率層との間に、1.70以上の屈折率を有する中屈折率層を有し、中屈折率層の屈折率が透明支持体の屈折率よりも高く、高屈折率層の屈折率よりも低い請求項5に記載の反射防止膜。

【請求項7】 低屈折率層の上に、2乃至20nmの厚さを有するオーバーコート層を有する請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれか一項に記載の反射防止膜を、透明支持体が画像表示面側となるように配置した画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明支持体、下塗り層、ハードコート層および低屈折率層がこの順に積層されている反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置に設けられている。反射防止膜としては、透明支持体上に金属酸化物の透明薄膜を積層させた反射防止膜が従来から用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法により形成できる。通常は、物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成している。金属酸化物の多層蒸着膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有している。反射防止膜を蒸着により形成する方法については、特開昭60-144702号、同61-245449号、同

62-178901号および特開平9-197103号の各公報に記載がある。

【0003】蒸着に代えて、塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。塗布による方法は、光学的機能の観点では蒸着による方法よりも少し劣るが、製造が容易で生産性が高いとの特徴がある。塗布による方法では、透明支持体上に、光学的機能層（低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層）の成分（各層の形成材料）を塗布して、反射防止膜を形成する。具体的には、モノマーを塗布する工程とモノマーを重合させてポリマー（各層のバインダー）を形成する工程を繰り返すことで各光学的機能層を順次形成する。反射防止膜を塗布により形成する方法については、特昭60-59250号、特開昭59-50401号、特開平2-245702号、同5-13021号、同8-110401号および同8-179123号の各公報に記載がある。

【0004】反射防止膜の透明支持体としては、セルロースエステルフィルム、特にトリアセチルセルロース（TAC）フィルムが最も頻繁に用いられている。ただし、支持体表面の平滑性や引き裂き強度の観点では、セルロースエステルフィルムよりも、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルムのような合成ポリマーフィルムの方が優れている。透明支持体に耐傷性を付与するため、透明支持体と光学的機能層との間にハードコート層を設けることが普通である。耐傷性を得るため、ハードコート層には、硬い（通常は架橋している）ポリマーをバインダーとして使用する。ただし、透明支持体とハードコート層との接着に問題が生じる場合が多い。その場合は、透明支持体とハードコート層との間に下塗り層を設けて、透明支持体とハードコート層との接着力を強化する対策が普通に採用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者が、表面の平滑性と引き裂き強度が優れた合成ポリマーフィルムを透明支持体として使用した反射防止膜を研究したところ、セルロースエステルフィルムを透明支持体とする反射防止膜には存在しない問題を発見した。反射防止膜は、可視領域の様々な波長の光に対して、波長とは無関係にほぼ均一に反射を防止する（反射率を低下させる）ことが望ましい。本発明者の研究により、透明支持体として合成ポリマーフィルムを使用した反射防止膜では、光の波長が変化すると、反射率も大きく変動する問題が発見された。本発明者がさらに研究を進めた結果、この問題は、透明支持体、下塗り層およびハードコート層の屈折率差により生じる干渉縞が原因であることが判明した。セルロースエステルフィルムは屈折率が低く、下塗り層やハードコート層の屈折率との差が小さいため、干渉縞の発生は軽微である。これに対して、合成ポリマーフィルムのような屈折率の高い（1.55以上）透明支持体

を使用すると、下塗り層やハードコート層の屈折率との差が大きく、干渉縞が顕著に生じる。このような屈折率の干渉がおきると、反射防止膜の性能の指標となる可視領域全体の平均屈折率が大きく低下する。本発明の目的は、屈折率の高い透明支持体を用いているにもかかわらず、高い反射防止機能を有する反射防止膜を提供することである。また、本発明の目的は、適切な手段により反射が防止されている画像表示装置を提供することでもある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(7)の反射防止膜および下記(8)の画像表示装置により達成された。

(1) 1.55以上の屈折率を有する透明支持体、1.55以上の屈折率を有する下塗り層、1.55以上の屈折率を有するハードコート層および1.55未満の屈折率を有する低屈折率層がこの順に積層されており、透明支持体の屈折率と下塗り層の屈折率との差および透明支持体の屈折率とハードコート層の屈折率との差がいずれも0.1以下である反射防止膜。

(2) 透明支持体が、ポリエステルフィルムからなる(1)に記載の反射防止膜。

(3) 下塗り層が、環状基を有するポリマーまたはフッ素以外のハロゲン原子を含むポリマーを、バインダーとして含む(1)に記載の反射防止膜。

(4) ハードコート層が、無機微粒子を含む(1)に記載の反射防止膜。

【0007】(5) ハードコート層と低屈折率層との間に、1.70以上の屈折率を有する高屈折率層を有し、高屈折率層の屈折率が透明支持体の屈折率よりも高い(1)に記載の反射防止膜。

(6) ハードコート層と高屈折率層との間に、1.70以上の屈折率を有する中屈折率層を有し、中屈折率層の屈折率が透明支持体の屈折率よりも高く、高屈折率層の屈折率よりも低い(5)に記載の反射防止膜。

(7) 低屈折率層の上に、2乃至20nmの厚さを有するオーバーコート層を有する(1)に記載の反射防止膜。

(8) 上記(1)乃至(7)のいずれか一つに記載の反射防止膜を、透明支持体が画像表示面側となるように配置した画像表示装置。

【0008】

【発明の効果】屈折率が高い(1.70以上の)透明支持体を用いた反射防止膜に生じる問題は、本発明者の研究により、透明支持体と下塗り層およびハードコート層との屈折率差が原因であることが判明した。ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設けられる。下塗り層は、透明支持体とハードコート層との間の接着力を強化するために設けられる。従来の技術では、これらの層の機械的な機能のみに着目して、屈折率を含

む光学的性質については、ほとんど考慮されていなかった。従来のハードコート層と下塗り層は、屈折率が低く(1.70未満であり)、透明支持体との屈折率の差が大きい。本発明者は研究を進め、下塗り層とハードコート層の屈折率を高く(1.70以上に)して、透明支持体の屈折率に近づける(差を0.1以下とする)ことに成功した。なお、層の屈折率を高くするためには、主に、バインダーの種類の変更と無機微粒子の添加との二通りの手段がある。本発明の研究によれば、下塗り層には前者の手段が、ハードコート層には後者の手段がそれぞれ適している。以上の結果、本発明の反射防止膜は、屈折率の高い透明支持体を用いているにもかかわらず、高い反射防止機能を有している。この反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における光の反射を有効に防止することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】[反射防止膜の層構成] 反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。

図1の(a)に示す反射防止膜は、透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、そして低屈折率層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体

(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)および低屈折率層(6)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層(6)の屈折率 $<1.55 \leq$ 透明支持体(1)の屈折率 $\approx$ 下塗り層(2)の屈折率 $\approx$ ハードコート層(3)の屈折率

上記の記号 $\approx$ は、透明支持体(1)の屈折率との差が0.1以下であることを意味する(以下、同様)。

【0010】図1の(b)に示す反射防止膜は、透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、高屈折率層(5)、そして低屈折率層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、高屈折率層(5)および低屈折率層(6)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層(6)の屈折率 $<1.55 \leq$ 透明支持体(1)の屈折率 $\approx$ 下塗り層(2)の屈折率 $\approx$ ハードコート層(3)の屈折率 $<$ 高屈折率層(5)の屈折率

【0011】図1の(c)に示す反射防止膜は、透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、中屈折率層(4)、高屈折率層(5)、そして低屈折率層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、高屈折率層(5)および低屈折率層(6)は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層(6)の屈折率 $<1.55 \leq$ 透明支持体(1)の屈折率 $\approx$ 下塗り層(2)の屈折率 $\approx$ ハードコート層(3)の屈折率 $<$ 中屈折率層(4)の屈折率 $<$ 高屈折率層(5)の屈折率

【0012】図1の(d)に示す反射防止膜は、透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、

中屈折率層(4)、高屈折率層(5)、低屈折率層(6)、そしてオーバーコート層(7)の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、下塗り層(2)、ハードコート層(3)、高屈折率層(5)および低屈折率層(6)は、上記(c)と同じ関係を満足する屈折率を有する。なお、オーバーコート層は、厚さが非常に薄い(2乃至20nm)、その屈折率は反射防止膜にほとんど影響を与えない。

【0013】[透明支持体]本発明では、屈折率が高い(1.55以上の)透明支持体を用いる。透明支持体の屈折率は、1.55以上1.90未満であることが好ましく、1.60以上1.70未満であることがさらに好ましい。透明支持体は、屈折率が高いポリマーから形成するプラスチックフィルムであることが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート)およびポリスチレン(例、シンジオタクチックポリスチレン)が含まれる。ポリカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。

【0014】[下塗り層]下塗り層は、透明支持体とハードコート層との間の接着力を強化する機能を有する。さらに、本発明では、下塗り層を屈折率が高い(1.55以上の)層として形成し、透明支持体の屈折率と下塗り層の屈折率との差を0.1以下にする。下塗り層の屈折率は、1.55以上1.90未満であることが好ましく、1.60以上1.70未満であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率と下塗り層の屈折率との差は、0.05以下であることが好ましく、0.02以下であることがさらに好ましく、0.01以下であることが最も好ましい。屈折率が高い層を形成するには、屈折率が高いポリマーをバインダーとして用いて層を形成する手段と屈折率が高い物質(例えば、無機微粒子)を層に添加する手段がある。下塗り層は、前者の手段を採用することが好ましい。下塗り層の接着力強化機能のためには、無機微粒子のような添加剤はなるべく小量にして、バインダーとして機能するポリマー主体の層にすることが好ましい。小量の添加剤で層の屈折率を高くすることは難しい。下塗り層のバインダーとして用いる屈折率が高いポリマーは、環状基を有するポリマーまたはフッ素以外のハロゲン原子を含むポリマーであることが好ましい。フッ素以外のハロゲン原子を含むポリマーよりも、環状基を有するポリマーの方が好ましい。環状基とフッ素以外のハロゲン原子の双方を含むポリマーを用い

てもよい。環状基には、芳香族基、複素環基および脂肪族環基が含まれる。芳香族環基が特に好ましい。フッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0015】屈折率が高いポリマーの例には、ポリビス(4-メタクロイルチオフェノキシ)スルフィド、ポリビニルフェニルスルフィド、ポリ4-メタクロイルオキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状(脂環式または芳香族)イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタン、キシリレンジイソシアネートとベンゼンジオールとの反応で得られるポリチオウレタン、トリチオイソシアネートとトリメルカプトベンゼンとの反応で得られるポリチオウレタン、硫化ナトリウムとジクロロベンゼンおよびジクロロクォーターフェニルとの反応で得られるポリフェニルスルフィドが含まれる。芳香族基を有するスルフィド系ポリマーおよび芳香族基を有するチオウレタン系ポリマーが特に好ましい。以上のポリマーのラテックスを、下塗り層の塗布液に使用することが好ましい。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は、0.01乃至1 $\mu$ mであることが好ましく、0.02乃至0.5 $\mu$ mであることがさらに好ましい。下塗り層の塗布液には、ポリマーのラテックスに加えて、コロイダルシリカや界面活性剤を添加してもよい。下塗り層の厚さは、0.01乃至1 $\mu$ mであることが好ましく、0.05乃至0.3 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

【0016】[下塗り層以外の層に使用するモノマー]下塗り層以外の層(ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層、オーバーコート層)は、いずれもモノマーを用いて層を形成し、次にモノマーを重合させてポリマーを形成することが好ましい。得られたポリマーは各層のバインダーとして機能する。モノマーは、重合反応(架橋反応を含む)が可能な重合性官能基を有する。前述したように、本発明ではある層の部分的な重合反応とその下の層の完全な重合反応とを同時に実施することが好ましい。そのためには、各層のモノマーとして類似の重合性官能基を有する化合物を使用し、同じ処理(放射線照射、粒子線照射あるいは加熱)によって各層の重合反応が進行するように反射防止膜を設計することが好ましい。重合性官能基の例には、エチレン性不飽和基、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。エチレン性不飽和基が最も好ましい。よって、各層のモノマーは、エチレン性不飽和化合物であることが特に好ましい。

【0017】重合性官能基以外のモノマーの性質あるいは分子構造は、各層の機能および各層のバインダーの機能に応じて決定する。ハードコート層は、透明支持体に

耐傷性を付与するため、硬い層であることが好ましい。硬い層とするためには、架橋しているポリマーをバインダーとして用いればよい。架橋しているポリマーは、多官能モノマーから形成できる。エチレン性不飽和化合物をモノマーとして用いる場合は、モノマーが2個以上のエチレン性不飽和基を有することが好ましい。中屈折率層および高屈折率層では、比較的屈折率が高いポリマーをバインダーとして用いることができる。屈折率が高いポリマーの例には、環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーが含まれる。そのようなポリマーは、環状基を有するモノマーやフッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するモノマーから形成できる。ただし、無機微粒子を用いて層の屈折率を高くする場合は、ポリマーの屈折率は比較的低い値でもよい。その場合は、通常のエチレン性不飽和化合物をモノマーとして用いることができる。なお、層に無機微粒子を添加する場合は、無機微粒子の分散のため、アニオン性基（例、カルボキシル、スルホ、ホスホノ）を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0018】低屈折率層では、比較的屈折率が低いポリマーをバインダーとして用いることが好ましい。屈折率が低いポリマーの例には、含フッ素ポリマーが含まれる。含フッ素ポリマーは、含フッ素モノマー（例えば、フッ素置換エチレン性不飽和モノマー）から形成できる。ただし、空隙を形成して層の屈折率を低くする場合は、ポリマーの屈折率は比較的高い値でもよい。その場合は、通常のエチレン性不飽和化合物をモノマーとして用いることができる。なお、層に空隙を形成する場合は、層の強度を維持するために、架橋しているポリマーをバインダーとして用いることが好ましい。架橋しているポリマーは、多官能モノマーから形成できる。エチレン性不飽和化合物をモノマーとして用いる場合は、モノマーが2個以上のエチレン性不飽和基を有することが好ましい。オーバーコート層は、低屈折率層表面を汚れから保護するため、含フッ素化合物を含む。従って、オーバーコート層では、含フッ素ポリマーをバインダーとして含むことが好ましい。含フッ素ポリマーは、含フッ素モノマー（例えば、フッ素置換エチレン性不飽和モノマー）から形成できる。なお、含フッ素ポリマーは通常の含フッ素化合物と比較して、低屈折率層表面を汚れから保護する機能が優れている。

【0019】2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1, 4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。ト

リメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。フッ素置換エチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール）、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。上記以外のエチレン性不飽和モノマーの例には、オレフィン（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、モノアクリル酸エステル（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、モノメタクリル酸エステル（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート）、スチレンおよびその誘導体（例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ビニルエーテル（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル）、アクリルアミド（例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが含まれる。二種類以上のエチレン性不飽和モノマーを組み合わせて、コポリマーあるいは二種類以上のポリマーを形成してもよい。

【0020】〔各層に使用する重合開始剤〕重合開始剤は、モノマーの種類および重合処理の種類（電磁波照射、粒子線照射あるいは加熱）に応じて決定する。一般には、光重合開始剤または熱重合開始剤を使用する。光重合開始剤の単独使用または光重合開始剤と熱重合開始剤との併用が好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。光重合開始

剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

【0021】熱重合開始剤の例には、無機過酸化化合物（例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム）、アゾニトリル化合物（例、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム）、アゾアミジン化合物（例、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）塩酸塩）、環状アゾアミジン化合物（例、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン塩酸塩〕）、アゾアミド化合物（例、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕）、アゾ化合物（例、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート）および有機過酸化化合物（例、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート）が含まれる。なお、オーバーコート層に添加する重合開始剤として、重合反応において酸素以外の気体（例、窒素）を発生する化合物を使用することが好ましい。上記の熱重合開始剤の多くは、重合反応において窒素を発生する。重合反応において酸素以外の気体（例、窒素）が発生すると、発生した気体により空気（に含まれている酸素）が層から追い出されるため、重合反応がさらに促進される。低屈折率層に空隙を形成する場合、層内には空気（に含まれている酸素）が多く含まれている。そのような場合に、オーバーコート層に添加する重合開始剤から酸素以外の気体（例、窒素）が発生すると、顕著な重合反応の促進効果が得られる。重合開始剤は、モノマー100重量部に対して、0.1乃至15重量部の範囲で使用することが好ましく、1乃至10重量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0022】〔各層のモノマーの重合処理〕モノマーの重合処理は、電磁波照射、粒子線照射あるいは加熱によって実施する。これらの処理を、組み合わせてもよい。処理を組み合わせた場合は、同時に実施しても、連続して実施してもよい。電磁波照射の場合、紫外線（UV）を用いることが好ましい。なお、紫外線照射では、重合開始剤として光重合開始剤を用いる。紫外線の光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプまたはメタルハライドランプを用いることができる。高圧水銀ランプが特に好ましい。紫外線の照射量は、100乃至2000mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、300乃至1500mJ/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましく500乃至1000mJ/cm<sup>2</sup>であることが最も好ましい。粒子線照射の場合、電子ビーム（EB）を用いることが好ましい。なお、電子

ビーム（EB）照射では、特に重合開始剤を使用しなくても、重合反応を開始することが可能である。電子ビームの発生源としては、電子銃を用いることができる。電子ビームの照射量は、10乃至200kGyであることが好ましく、20乃至150kGyであることがさらに好ましく50乃至100kGyであることが最も好ましい。加熱の場合、重合開始剤として熱重合開始剤を用いる。加熱温度および加熱時間は、熱重合開始剤の種類に応じて決定する。

【0023】〔ハードコート層〕ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与する機能を有する。さらに、本発明では、ハードコート層を屈折率が高い（1.55以上の）層として形成し、透明支持体の屈折率とハードコート層の屈折率との差を0.1以下にする。ハードコート層の屈折率は、1.55以上1.90未満であることが好ましく、1.60以上1.70未満であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率とハードコート層の屈折率との差は、0.05以下であることが好ましく、0.02以下であることがさらに好ましく、0.01以下であることが最も好ましい。屈折率が高い層を形成するには、屈折率が高いポリマーをバインダーとして用いて層を形成する手段と屈折率が高い物質（例えば、無機微粒子）を層に添加する手段がある。ハードコート層は、後者の手段を採用することが好ましい。無機微粒子には、層の強度を強化する機能があり、ハードコート層の透明支持体に耐傷性を付与する機能にとって都合が良い。ハードコート層のバインダーとして機能するポリマー（およびそれを形成するためのモノマー）については、前述した通りである。ハードコート層には、高い屈折率を得るため、無機微粒子を添加することが好ましい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。二酸化チタン粒子が特に好ましい。無機微粒子の平均粒子径は、1乃至2000nmであることが好ましく、2乃至1000nmであることがより好ましく、5乃至500nmであることがさらに好ましく、10乃至200nmであることが最も好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全量の1乃至99重量%であることが好ましく、10乃至90重量%であることがより好ましく、20乃至80重量%であることがさらに好ましく、40乃至60重量%であることが最も好ましい。ハードコート層またはその塗布液には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。ハードコート層の厚さは、1乃至15μmであることが好ましい。

【0024】〔高屈折率層および中屈折率層〕図1の（b）に示すように、ハードコート層と低屈折率層との間に、高屈折率層を設けることができる。また、図1の



(c)に示すように、ハードコート層と高屈折率層との間に中屈折率層を設けてもよい。高屈折率層の屈折率は、1.70以上である。高屈折率層の屈折率は、1.70以上2.40未満であることが好ましく、1.75以上2.20未満であることがさらに好ましく、1.80以上2.10未満であることが最も好ましい。中屈折率層の屈折率は、透明支持体の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.70以上である。中屈折率層の屈折率は、1.70以上1.80未満であることが特に好ましい。高屈折率層および中屈折率層の厚さは、5nm乃至100 $\mu$ mであることが好ましく、10nm乃至10 $\mu$ mであることがさらに好ましく、30nm乃至1 $\mu$ mであることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0025】高屈折率層および中屈折率層のバインダーとして機能するポリマー（およびそれを形成するためのモノマー）については、前述した通りである。高屈折率層および中屈折率層は、無機微粒子を含むことが好ましい。高屈折率層および中屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.80乃至2.80であることが好ましく、1.90乃至2.80であることがさらに好ましい。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1乃至150nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがさらに好ましく、1乃至80nmであることが最も好ましい。塗布層中の無機微粒子の重量平均径は、1乃至200nmであることが好ましく、5乃至150nmであることがより好ましく、10乃至100nmであることがさらに好ましく、10乃至80nmであることが最も好ましい。無機微粒子の比表面積は、10乃至400m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、20乃至200m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましく、30乃至150m<sup>2</sup>/gであることが最も好ましい。

【0026】無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al

1、Mg、Si、PおよびSが含まれる。無機微粒子を表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせて実施してもよい。以上を組み合わせ処理されていても構わない。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。二種類以上の無機微粒子を高屈折率層および中屈折率層内で併用してもよい。

【0027】高屈折率層および中屈折率層中の無機微粒子の割合は、5乃至65体積%である。無機微粒子の割合は、10乃至60体積%であることが好ましく、20乃至55体積%であることがさらに好ましい。無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層および中屈折率層の形成に使用する。高屈折率層および中屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60乃至170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが特に好ましい。無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ビン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベッブルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ローラーミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

【0028】【低屈折率層】低屈折率層の屈折率は、1.55未満である。低屈折率層の屈折率は、1.20以上1.55未満であることが好ましく、1.30以上1.55未満であることがさらに好ましい。低屈折率層

の厚さは、50乃至400nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましい。低屈折率層のバインダーとして機能するポリマー（およびそれを形成するためのモノマー）については、前述した通りである。低屈折率層は、オーバーコート層の形成前に、3乃至50体積%の空隙率を有する層として形成することが好ましい。オーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙率は、5乃至35体積%であることがさらに好ましい。低屈折率層の空隙は、微粒子を用いて微粒子間または微粒子内のミクロボイドとして形成することができる。微粒子の平均粒径は、0.5乃至200nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがより好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一（単分散）であることが好ましい。無機微粒子あるいは有機微粒子を低屈折率層に用いることができる。

【0029】無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

【0030】無機微粒子内ミクロボイドは、例えば、粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することができる。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。ミクロボイドを有する（多孔質）無機微粒子は、ゾルーゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接形成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の多孔質無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。ミクロボイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

【0031】有機微粒子も、非晶質であることが好ましい。有機微粒子は、モノマーの重合反応（例えば乳化重合）により形成されるポリマー微粒子であることが好

ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35乃至80重量%であることが好ましく、45乃至75重量%であることがさらに好ましい。含フッ素ポリマーを形成するための含フッ素モノマーの例は、前述したバインダーポリマーを形成するための含フッ素モノマーの例と同様である。有機微粒子内ミクロボイドは、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させることにより形成することができる。ポリマーを架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを形成するためのモノマーの20モル%以上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノマーの割合は、30乃至80モル%であることがさらに好ましく、35乃至50モル%であることが最も好ましい。多官能モノマーの例も、前述したバインダーポリマーを形成するための多官能モノマーの例と同様である。

【0032】微粒子（特に無機微粒子）には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施できる。シランカップリング剤の例には、オルトケイ酸のアルキルエステル（例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケイ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸t-ブチル）およびその加水分解物が含まれる。カップリング剤による表面処理は、微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸（例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸）、有機酸（例、酢酸、ポリ

【0033】微粒子をコアとして、その周囲にポリマーからなるシェルを形成してもよい。シェルを形成するポリマーは、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが好ましい。フッ素原子を主鎖または側鎖に含むポリマーが好ましく、フッ素原子を側鎖に含むポリマーがさらに好ましい。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルが好ましく、フッ素置換アルコールとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸とのエス

テルが最も好ましい。シェルポリマーの屈折率は、ポリマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。低屈折率層の屈折率を低下させるため、シェルポリマーは35乃至80重量%のフッ素原子を含むことが好ましく、45乃至75重量%のフッ素原子を含むことがさらに好ましい。含フッ素ポリマーを形成するための含フッ素モノマーの例は、前述したバインダーポリマーを形成するための含フッ素モノマーの例と同様である。シェルポリマーに架橋性官能基を導入して、シェルポリマーとバインダーポリマーとを架橋により化学的に結合させてもよい。シェルポリマーは、結晶性を有していてもよい。シェルポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、低屈折率層内のマイクロボイドの維持が容易である。ただし、T<sub>g</sub>が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、微粒子が融着せず、低屈折率層が連続層として形成されない(その結果、強度が低下する)場合がある。その場合は、バインダーポリマーにより低屈折率層を連続層として形成することが望ましい。コアシェル微粒子中には、コアが5乃至90体積%含まれていることが好ましく、15乃至80体積%含まれていることがさらに好ましい。二種類以上のコアシェル微粒子を併用してもよい。また、シェルのない無機微粒子とコアシェル粒子とを併用してもよい。シェルポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、バインダーポリマーのT<sub>g</sub>よりも高いことが好ましい。シェルポリマーのT<sub>g</sub>とバインダーポリマーのT<sub>g</sub>との温度差は、5℃以上であることが好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。

【0034】粒子間のマイクロボイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより形成することができる。なお、粒径が等しい(完全な単分散の)球状微粒子を最密充填すると、26体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、48体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内マイクロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。微粒子を積み重ねてマイクロボイドを形成と、微粒子の粒径を調整することで、粒子間マイクロボイドの大きさも適度の(光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じない)値に容易に調節できる。さらに、微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間マイクロボイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることができる。これにより、低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。

【0035】マイクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する成分の屈折率の和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構

成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子やポリマーのような低屈折率層の構成成分の屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気屈折率は1.00である。そのため、マイクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。粒子間マイクロボイドは、微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。空隙を閉じると、オーバーコート層の形成後も空隙が低屈折率層内に残存する。閉じている空隙には、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点もある。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー(例、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂)を添加してもよい。

【0036】[オーバーコート層]図1の(d)に示すように、低屈折率層の上にオーバーコート層を設けてもよい。オーバーコート層は、含フッ素化合物を含む塗布液を、低屈折率層の上に塗布して形成することが好ましい。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合は、70体積%未満とすることが好ましい。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合は、50体積%未満であることがより好ましく、40体積%未満であることがさらに好ましく、30体積%未満であることが最も好ましい。低屈折率層の空隙を残してオーバーコート層を形成するためには、様々な手段が採用できる。例えば、低屈折率層の空隙を微粒子とバインダーポリマーで閉じた状態で形成すれば、オーバーコート層を塗布により形成しても低屈折率層の空隙が残存する。また、オーバーコート層の塗布液が低屈折率層の空隙に浸入しないように塗布液の粘度を高くしてもよい。ただし、オーバーコート層中の含フッ素化合物を粒径が20nm以上の含フッ素化合物の微粒子として、微粒子により低屈折率層の空隙の開口を塞ぐ方法か、あるいはオーバーコート層の塗布量を、低屈折率層の空隙の80体積%以下となるように調整する方法が実施が容易で好ましい。オーバーコート層に用いる含フッ素化合物は、フッ素原子を35乃至80重量%の範囲で含むことが好ましく、45乃至75重量%の範囲で含むことがさらに好ましい。含フッ素化合物としては、含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー、含フッ素エーテルや含フッ素シラン化合物が好ましく用いられる。含フッ素ポリマーが特に好ましい。オーバーコート層に用いる含フッ素ポリマー(およびそれを形成するための含フッ素モノマー)については、前述した通りである。

【0037】含フッ素界面活性剤の親水性部分は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性のいずれでもよい。含フッ素界面活性剤では、疎水性部分を構成する炭化水素の水素原子の一部または全部がフッ素原子に

より置換されている。含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルの例には、パーフルオロポリエーテルが含まれる。含フッ素シラン化合物の例には、パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物（例、（ヘプタデカフルオロ-1, 2, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）が含まれる。含フッ素化合物を微粒子として使用する場合は、前述したように微粒子の粒径を20nm以上とすることが好ましい。粒径は、20乃至60nmであることがさらに好ましく、25乃至40nmであることが最も好ましい。オーバーコート層の塗布量は、前述したように、オーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙の80体積%以下に調整することが好ましい。オーバーコート層の塗布量は、オーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙の70体積%以下であることがさらに好ましく、60体積%以下であることが最も好ましい。オーバーコート層の塗布量は、一般に2mg/m<sup>2</sup>以上である。オーバーコート層の厚さは、2乃至20nmである。オーバーコート層の厚さは、3乃至20nmであることが好ましく、5乃至10nmであることがさらに好ましい。

【0038】[反射防止膜の用途] 反射防止膜には、用途に応じて、以上述べた以外の層を設けてもよい。例えば、透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜のヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であることが最も好ましい。反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

【0039】

【実施例】[実施例1]

（高屈折率ポリマーラテックスの調製）攪拌装置、温度計および還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩（界面活性剤）の70重量%水溶液0.57gおよび水酸化カリウム1.1gを入れて、攪拌した。混合液に、過硫酸カリウム（重合開始剤）0.128gを蒸留水8mlに溶解した溶液を添加し、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド15gとメチルメタクリレート10gの混合物を3時間で滴下した。滴下終了後に、過硫酸カリウム溶液を再度添加し、そのまま80℃で3時間加熱攪拌を続け、重合を完

了した。得られたラテックスの固形分は25重量%、微粒子の平均粒径は0.1μmであった。微粒子固形分の屈折率は1.65であった。

【0040】（下塗り層用塗布液の調製）2リットルのステンレスビーカーに、蒸留水751.3gを入れ、攪拌機（エアディスバ）で攪拌しながら、アクリルラテックス（ブライマルHA-16、日本アクリル化学（株）製）3.5g、上記の高屈折率ポリマーラテックス25.8g、水分散コロイダルシリカ（ST-ZL、日産化学（株）製）0.4g、そしてノニルフェニルエーテルのエチレンオキサイド付加物（界面活性剤）の10重量%水溶液11gを、この順に添加した。混合液を室温で1時間攪拌した後、n-メチロールメラミン8gを加え、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して、下塗り層用塗布液を調製した。

【0041】（二酸化チタン分散物の調製）二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50nm、屈折率：2.70）30重量部、アニオン性ジアクリレートモノマー（PM21、日本化薬（株）製）4.5重量部、カチオン性メタクリレートモノマー（DMAEA、興人（株）製）0.3重量部およびメチルエチルケトン65.2重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0042】（ハードコート層用塗布液の調製）2リットルのステンレスビーカーに、シクロヘキサノン104.1gおよびメチルエチルケトン61.3gを入れ、攪拌機（エアディスバ）で攪拌しながら、上記の二酸化チタン分散物217.0g、そしてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート110.4gを、この順に添加した。混合液を遮光しながら室温で30分間攪拌した後、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）5.44gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.81gを添加した。混合物を室温で1時間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0043】（低屈折率層用塗布液の調製）平均粒径が15nmのシリカ微粒子のメタノール分散液（メタノールシリカゾル、日産化学（株）製）200gに、シランカップリング剤（KBM-503、信越シリコン（株）製）3gおよび1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、3日間放置して、シランカップリング処理したシリカ微粒子分散液を調製した。上記分散液35.04gに、イソプロピルアルコール58.35gおよびジアセトンアルコール39.34gを加えた。光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）1.02gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.51gをイソプロピルアルコール772.85gに溶解し、さらにジベンタエリスリトールヘキサアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサ

アクリレート混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 25.6gを加えて溶解した。得られた溶液67.23gを、上記分散液、イソプロピルアルコールおよびジASETONアルコールの混合液に添加した。混合物を20分間室温で各何下後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0044】(オーバーコート層用塗布液の調製) パーフルオロデシルトリメトキシシラン(非架橋性)をフッ素系溶剤(フロリナートFC-77、3M社製)に溶解して、1重量%溶液を調製した。この溶液をオーバーコート層用塗布液として用いた。

【0045】(反射防止膜の作成) 厚さが188 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(屈折率: 1.66)をコロナ放電処理し、その上に上記下塗り層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、160℃で乾燥して下塗り層(屈折率: 1.66)を形成した。下塗り層の厚さは、0.07 $\mu$ mであった。下塗り層の上に、上記ハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。160W/cmの空冷メタルハライドランプを用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線を照射して、ハードコート層(屈折率: 1.66)を形成した。ハードコート層の厚さは、6 $\mu$ mであった。ハードコート層の上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に、ハードコート層と同様に、紫外線を照射して低屈折率層(屈折率: 1.40)を形成した。低屈折率層の厚さは0.072 $\mu$ mであった。低屈折率層の上に、上記オーバーコート層用塗布液を#3のワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で5分間乾燥した。直ちに160W/cmの空冷メタルハライド水銀ランプを用いて照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線を照射してオーバーコート層を形成した。オーバーコート層の厚さは、20nmであった。以上のように反射防止膜を作成した。

【0046】(反射防止膜の評価)

(1) 分光反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果は図1に示す。

(2) 平均反射率

反射防止性能は広い波長領域において反射率が小さいほど良好であるため、分光反射率の測定結果から450~650nmにおける平均反射率を求めた。結果は第1表に示す。

(3) 耐傷性

反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、1kgの加重にて傷が全く認められ

ない硬度を測定した。結果は第1表に示す。

【0047】[実施例2]

(中屈折率層用塗布液の調製) シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.14gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.04gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物6.1gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

【0048】(高屈折率層用塗布液の調製) シクロヘキサノン1152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.06gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.02gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物13.13gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)0.76gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0049】(反射防止膜の作成および評価) 実施例1と同様に、透明支持体(屈折率: 1.66)上に、下塗り層(屈折率: 1.66)およびハードコート層(屈折率: 1.66)を形成した。ハードコート層の上に、上記中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に、実施例1のハードコート層と同様に、紫外線を照射して中屈折率層(屈折率: 1.72)を形成した。中屈折率層の厚さは0.081 $\mu$ mであった。中屈折率層の上に、上記高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に、実施例1のハードコート層と同様に、紫外線を照射して高屈折率層(屈折率: 1.92)を形成した。高屈折率層の厚さは0.053 $\mu$ mであった。高屈折率層の上に、低屈折率層およびオーバーコート層を、実施例1と同様に形成して反射防止膜を作成した。作成した反射防止膜について、実施例1と同様に、分光反射率、平均反射率および耐傷性を評価した。分光反射率の結果は図2に、平均反射率および耐傷性の結果は第1表に示す。

【0050】[比較例1]

(下塗り層用塗布液の調製) 2リットルのステンレスビーカーに、蒸留水763.3gを入れ、攪拌機(エアディスパ)で攪拌しながら、アクリルラテックス(プライマルHA-16、日本アクリル化学(株)製)17.5g、水分散コロイダルシリカ(ST-ZL、日産化学(株)製)0.4g、そしてノニルフェニルエーテルの

エチレンオキサイド付加物（界面活性剤）の10重量%水溶液11gを、この順に添加した。混合液を室温で1時間攪拌した後、n-メチロールメラミン8gを加え、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して、下塗り層用塗布液を調製した。

【0051】（反射防止膜の作成および評価）得られた下塗り層用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして反射防止膜を作成した。下塗り層の屈折率は、1.52、厚さは0.07 $\mu$ mであった。作成した反射防止膜について、実施例1と同様に、分光反射率、平均反射率および耐傷性を評価した。分光反射率の結果は図3に、平均反射率および耐傷性の結果は第1表に示す。

【0052】〔比較例2〕

（ハードコート層用塗布液の調製）2リットルのステンレスビーカーに、シクロヘキサノン104、1gおよびメチルエチルケトン61、3gを入れ、攪拌機（エアディスパ）で攪拌しながら、ジベンタエリスリトールヘキサクリレート180、4gを添加した。混合液を遮光しながら室温で30分間攪拌した後、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）5、44gおよび\*20

\*び光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1、81gを添加した。混合物を室温で1時間攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液を調製した。

【0053】（反射防止膜の作成および評価）得られたハードコート層用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして反射防止膜を作成した。ハードコート層の屈折率は、1.54、厚さは6 $\mu$ mであった。作成した反射防止膜について、実施例1と同様に、分光反射率、平均反射率および耐傷性を評価した。分光反射率の結果は図4に、平均反射率および耐傷性の結果は第1表に示す。

【0054】〔比較例3〕比較例2で調製したハードコート層用塗布液を用いた以外は、実施例2と同様にして反射防止膜を作成した。ハードコート層の反射率は、1.54、厚さは6 $\mu$ mであった。作成した反射防止膜について、実施例1と同様に、分光反射率、平均反射率および耐傷性を評価した。分光反射率の結果は図5に、平均反射率および耐傷性の結果は第1表に示す。

【0055】

【表1】

第1表

反射防止膜	透明支持体屈折率	下塗り層屈折率	ハードコート層屈折率	中・高屈折率層	分光反射率	平均反射率	耐傷性
実1	1.66	1.66	1.66	なし	図2	1.11%	2H
実2	1.66	1.66	1.66	あり	図3	0.32%	2H
比1	1.66	1.52	1.66	なし	図4	1.67%	2H
比2	1.66	1.66	1.54	なし	図5	2.07%	2H
比3	1.66	1.66	1.54	あり	図6	0.43%	2H

【0056】〔実施例3〕実施例2で作成した反射防止膜の透明支持体側を、液晶表示装置の表示面に貼り付けた。得られた液晶表示装置は、良好な反射防止能を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。

【図2】実施例1で作成した反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

【図3】実施例2で作成した反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

【図4】比較例1で作成した反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

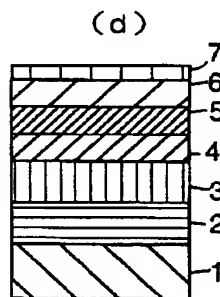
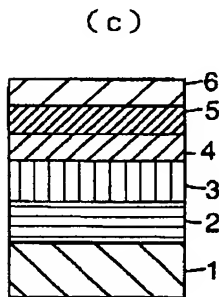
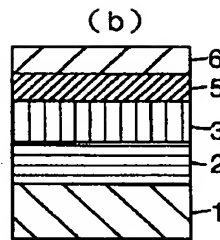
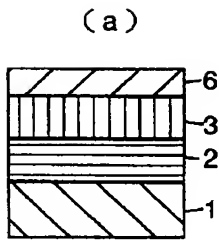
【図5】比較例2で作成した反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

【図6】比較例3で作成した反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

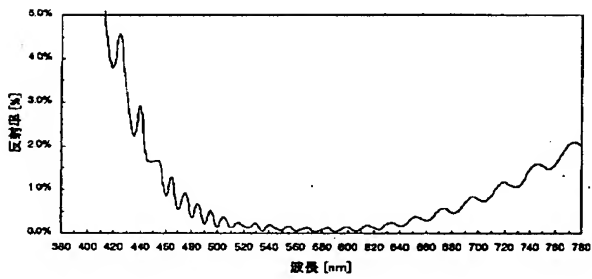
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 下塗り層
- 3 ハードコート層
- 4 中屈折率層
- 5 高屈折率層
- 6 低屈折率層
- 7 オーバーコート層

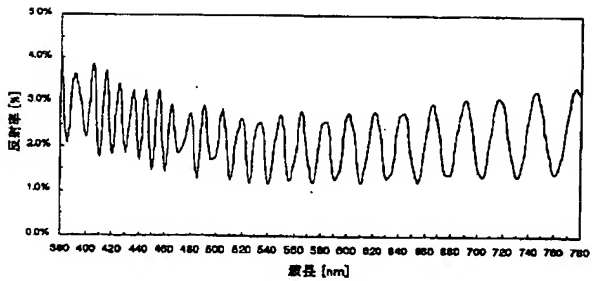
【図1】



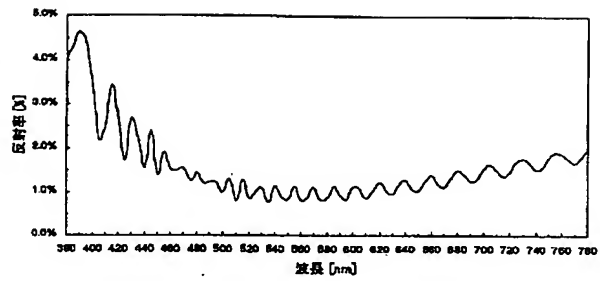
【図3】



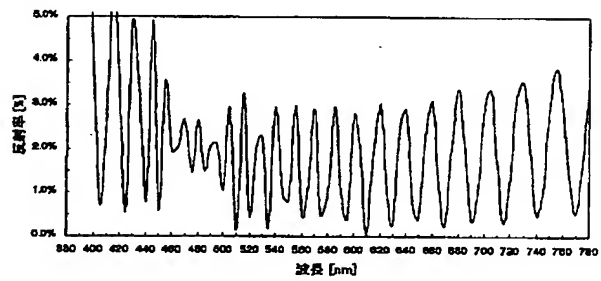
【図5】



【図2】



【図4】



【図6】

